[제41호 서식]

공중인가 삼성합동법률사무소

Registered No. 2006 - 5552

NOTARIAL CERTIFICATE



SAM-SUNG LAW AND NOTARY OFFICE

89-22, 2-ga, Sinmun-no, Chongno-gu Seoul, Korea

(19) Korean Intellectual Property Office (KR)(12) Publication of Registered Patent (B1)

(51) Int. Cl. ⁷ D21H 19/72		(45) Publication of registration	Nov. 23, 2002
•		(11) Registration No.	10-0362082
		(24) Registration Date	Nov. 11, 2002
(21) Application No.	10-1999-0058666	(65) Publication No.	2001-0056213
(22) Application Date	Dec. 17, 1999	(43) Publication Date	July 4, 2001
(73) Patentee	Korea Security Printing & Minting Corporation		
	35 Gajung-dong, Yuseong-gu, Daejeon		
(72) Inventor(s)	SIM, JAE HO		
	115-203 Hyangchon Apt., Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon		
	JUNG, YANG JIN		
	101-506 Hanbat Garden Apt., Sansung, Chung-gu, Daejeon		
(74) Agent		CHANG, SUNG GUTE (변호) (변호) (변호) (변호) (변호) (변호) (변호) (변호)	
25	:		

Examiner: Park, Gil Chae

(54) Production of paper having excellent strength, dimensional stability and antimicrobial properties

Abstract

This invention relates to a process for preparing a paper with excellent strength, dimensional stability and antimicrobial properties. The invention comprises a step in which paper, after the first drying process, is surface-treated with chitosan-containing polyvinyl alcohol or a starch solution.

Detailed Description of the Invention

The present invention relates to a process for preparing a paper with excellent strength, dimensional stability and antimicrobial properties.

Conventionally, polyvinyl alcohol, gelatin, starch, and the like were used as surface treatment agents to increase surface strength, overall strength and printability of paper. However, when such paper is treated with polyvinyl alcohol, gelatin or starch alone, it showed several disadvantages, such as poor dimensional stability and poor strength. Also, it lacked antimicrobial properties which cause damages from bacteria or fungi. Such disadvantages prevented such paper from being used as safety paper

such as for securities certificates. For example, bills, a type of securities, are exposed to numerous bacteria while being exchanged among thousands of users. Thus, they could pose some negative health effects to the users. Further, the dimensional stability of the paper is very important for securities certificates which undergo a high precision printing process. However, the dimensional stability of such paper deteriorates when it is treated with polyvinyl alcohol, gelatin, or starch alone according to the conventional methods.

US Patent No. 4,056,432 discloses a process for preparing paper, which comprises adding a graft-polymerized copolymer of high molecular chitosan and acrylic or diaryl monomer to the paper dispersion for preparation of paper to enhance the drying strength of paper. US Patent No. 4,102,738 discloses a method of adding chitosan dissolved in acidic solvent to the paper dispersion for preparation of corrugated paper to improve strength. US Patent No. 5,454,907 discloses a method of adding sulfonic acid and chitosan during the refining procedure to increase the refining efficiency and strength of pulp fiber. Also, US Patent No. 5,827,610 discloses a process for preparation of paper which comprises coating chitosan onto aramid fiber in order to increase the friction coefficient of paper.

JP 2,127,596 discloses a process for preparing an antimicrobial paper by treating the paper with low molecular chitosan; however, the paper produced by this method has a low strength due to the use of low molecular chitosan;

Therefore, the objective of the present invention is to provide a process for preparing paper which can improve the aforementioned properties, i.e. strength, dimensional stability and antimicrobial properties simultaneously.

According to said objective, the present invention provides a process for preparing a paper, comprising surface-treating the paper with chitosan-containing polyvinyl alcohol or starch solution.

Hereinaster, the present invention is described in detail.

The invention comprises forming a wet sheet, subjecting it to the first drying step and then treating it with a surface-treating solution containing polyvinyl chitosan and alcohol or starch. Said surface-treating solution may be produced by preparing chitosan solution in water or in 0.2~2 wt% acetic acid solution in a concentration of 0.1~5 wt%, and mixing said solution with 2~5 wt% aqueous polyvinyl solution or 2~30 wt% aqueous starch solution by a ratio of from 1:99 to 50:50 w/w, wherein, chitosan shows a deacetylation level of 80~95% and has a molecular weight of from 100,000~1,000,000. Preferably, said chitosan shows a deacetylation level of 90 to 95

and has a molecular weight of 300,000 to 500,000. The concentration of aqueous polyvinyl alcohol solution is preferably $3\sim4$ % by weight, and the concentration of aqueous starch solution is preferably $10\sim20$ % by weight. Said polyvinyl alcohol solution is obtained by adding polyvinyl alcohol to water to expand, and then dissolving it in water at $70\sim99$ °C. The starch solution is prepared by adding starch to water and dissolving it at $70\sim120$ °C.

Chitosan used in the process of the present invention is one of the most abundant high molecular substances in nature after cellulose. It is prepared by deacetylation of chitin which is present in the shell of crabs, shrimps, mushrooms, fungi and the like. Chitosan has a chemical structure similar to cellulose, and it is very compatible with paper which mainly consists of cellulose. Therefore, it improves the overall properties of the paper as well as antimicrobial properties.

Polyvinyl alcohol, which can be used as a surface-treating agent together with chitosan, has been used as adhesives or surface-treating agents. When it is applied on the surface of paper, it improves surface strength, overall strength, etc., as well as printability of paper. Starch, which can be used with chitosan, has also been used as a surface-treating agent.

The surface-treated paper is then dried by a conventional method to produce paper as the final product. When polyvinyl alcohol is used for surface treatment, the treated paper can be, if needed, subjected to an after-treatment with aqueous borax solution or aqueous solution of borax and glycerin to cure the polyvinyl alcohol, wherein aqueous borax solution preferably comprises 1~2 wt% borax, and aqueous solution of borax and glycerin preferably comprises 1~2 wt% borax and 2~20 wt% glycerin.

Below, the present invention is illustrated in more detail with the following examples. However, the following examples are only intended to illustrate the invention and not to limit the scope of the present invention.

Examples

Example 1

Chitosan with molecular weight of 500,000 and deacetylation level of 90% was dissolved in 1 wt% acetic acid solution, and then mixed with 4.7 wt% polyvinyl alcohol solution in a ratio of 15:85 w/w to produce a surface-treating solution containing 0.15 wt% chitosan and 4 wt% polyvinyl alcohol. Then the solution was charged to a surface treatment bath and the paper subjected to the first drying process after being formed to

wet sheet was surface-treated by soaking in the solution for 20 seconds, followed by pressing it with the press roll to remove residual surface-treating solution on the surface of the paper. The surface-treated paper subjected to the first drying process was then immersed in 1.5 wt% borax solution for 5 seconds for curing, dried with hot air and drum-dried again to make paper as the final product.

Example 2

Chitosan with molecular weight of 500,000 and deacetylation level of 90% was dissolved in 1 wt% acetic acid solution, and then mixed with 6.7 wt% oxidized starch solution in a ratio of 10:90 w/w to produce a surface-treating solution containing 0.1 wt% chitosan and 15 wt% oxidized starch. Then the solution was charged to surface treatment bath and the primarily dried paper after being formed to wet sheet was surface-treated by immerging in the bath for 20 seconds, followed by pressing it with press roll to remove residual surface-treating solution on the surface of the paper. The treated paper was dried with hot air and drum-dried again to make paper as the final product.

Example 3

Paper was prepared according to the method of Example 1 except that chitosan with molecular weight of 100,000 and deacetylation level of 95% is used.

Comparative Example 1 to 2

Paper was prepared according to the method of Example 1 and 2 except that no chitosan was used.

Test Examples

For the papers prepared in Examples 1 to 3 and Comparative examples 1 to 3, tensile strength, folding endurance, burst strength, internal bonding strength, modulus of elasticity and antimicrobial properties were determined under following conditions.

Tensile strength:

KS M 7014-85

Folding endurance:

KS M 7065-92

Burst strength:

KS M 7017-85

Internal bonding strength:

TAPPI UM 403

Modulus of elasticity:

% of length extension between paper lengths

determined in the standard humidity condition

and after soaked in water sufficiently.

In the test results, the paper prepared in Example 1 showed an increase of 20% in tensile strength, 15% in folding endurance, 18% in burst strength, and 23% in internal bonding strength compared to the paper of Comparative example 1 which was surface-treated by polyvinyl alcohol alone, and the former showed a good printability as well. For the modulus of elasticity which helps to evaluate the dimensional stability, the paper of Example 1 showed dimensional stability with extension of only 1.5% in width, while the paper of Comparative example 1 extended 5% in width.

Further, the paper prepared in Example 2 showed an increase of 10% in tensile strength, 13% in folding endurance, 15% in burst strength, and 17% in internal bonding strength compared to the paper of Comparative example 2 which was surface-treated with oxidized starch alone, and it also showed a good printability. While the paper of Comparative example 2 is 6% of modulus of elasticity, the paper of Example 2 showed 2% of modulus of elasticity, indicating a good elastic stability.

The paper of Example 3 showed paper properties which were equivalent to or better than those of Example 1 and 2. In the test for the antimicrobial activity against coliform bacillus, the paper of Example 2, which is surface-treated by oxidized starch alone, showed no decrease in the number of coliform bacillus. However, the paper from Example 3 showed a decrease of more than 85% of the number of coliform bacillus, which proves that the paper prepared in Example 3 has a good antimicrobial activity.

The paper treated by surface-treating agent comprising chitosan together with polyvinyl alcohol or starch according to the present invention, has improved physical properties, strength, and dimensional stability than one treated with polyvinyl alcohol or starch alone according to the conventional methods.

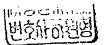
And it also has antimicrobial properties.

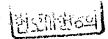
Claims

- Claim 1 A process for preparing paper, comprising surface-treating the paper, which had been subjected to drying after being formed to wet sheet, with an aqueous polyvinyl alcohol or starch solution containing a chitosan, wherein the chitosan has molecular weight of 100,000~1,000,000.
- Claim 2 A process for preparing paper according to Claim 1, wherein said aqueous solution is produced by preparing a chitosan solution in water or in 0.2~2

wt% acetic acid solution in a concentration of 0.1~5 wt%, and mixing the chitosan solution with 2~5 wt% aqueous polyvinyl solution or 2~30 wt% aqueous starch solution by a ratio of from 1:99 to 50:50 w/w, wherein chitosan has deacetylation level of 80~95% and molecular weight of 100,000~1,000,000.

Claim 3 A process for preparing paper according to Claim 1, further comprising an after-treatment with 1~2 wt% aqueous borax solution or aqueous solution containing 1~2 wt% borax and 2~20 wt% glycerin.





등폭특허 10-0362082

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)

(51) . Int. Cl. ⁷ D21H 19/72

(45) 공고일자 2002년11월23일

(11) 등록번호 10-0362082

(24) 등록일자 2002년11월11일

(21) 출원번호

10-1999-0058666

(65) 공개번호

특2001-0056213

(22) 출원일자

1999년12월17일

(43) 공개일자

2001년07월04일

(73) 특허권자

한국조폐공사

대전 유성구 가정동 35번지

(72) 발명자

심재호

대전광역시서구둔산동향촌아파트115-203

정양진

대전광역시중구산성동한밭가든아파트101-506

(74) 대리인

오규환

장성구

심사관 : 박길채

(54) 강도, 치수 안정성 및 항균성이 우수한 종이의 제조방법

世空间的程度



요약

본 발명은 강도, 치수안정성 및 항균성이 우수한 종이의 제조방법에 관한 것으로, 1차 건조된 종이를 키토산 함유 폴리비닐알콜 또는 전분 용액으로 표면처리하는 단계를 포함한다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 강도, 치수안정성 및 항균성이 우수한 종이의 제조방법에 관한 것이다.

종래에는 종이의 표면강도, 종이 강도 및 인쇄적성을 증가시키기 위해 폴리비닐알콜, 젤라틴, 전분 등이 표면처리제로 사용되었다. 그러나 폴리비닐알콜, 젤라틴 또는 전분이 단독으로 표면처리된 종이는 치수안정성이 떨어지고 제반 강도

등록특허 10-0362082

적 성질이 낮은 단점이 있고, 항균력이 없어 세균 또는 곰팡이에 의해 손상되는 단점이 있어 유가증권과 같은 보안 용지로 사용하기에는 미흡하였다. 예를 들어, 유가증원의 일종인 지폐는 무수히 많은 사용자들간에 교환되고 있어 이 과정에서 많은 균에 노출되므로 결국 사용자의 건강에 나쁜 영향을 미칠 수 있다. 또한 고정밀 인쇄 공정을 거치는 유가증권은 용지의 치수 안정성이 매우 중요한데, 이 용지를 폴리비닐알콜, 젤라틴 또는 전분을 단독으로 사용하는 기존의 방법으로 표면처리하는 경우 종이의 치수 안정성이 떨어진다.

미국 특허 제 4,056,432 호애는 중이외 건조 강도를 향상시킬 목적으로 고분자인 키토산율 아크릴 또는 디아릴 단량체를 그라프트 공중합시킨 물질을 혼합 사용하여 종이 제조를 위한 지료에 첨가하는 방법이 개시되어 있다. 또한 미국 투허 제 4,102,738 호에는 골판지의 강도를 향상시킬 목적으로 산성 용액에 용해시킨 키토산을 골심지 제조를 위한 지료에 첨가하는 방법이 개시되어 있다. 미국 특허 제 5,454,907 호에는 필프 섬유의 리파이닝 효율을 증가시키고 강도를 향상시킬 목적으로 리파이닝시 숱폰산과 키토산을 첨가하는 방법이 개시되어 있다. 또한 미국 특허 제 5,827,610 호에는 종이의 마찰계수를 증가시킬 목적으로 아라미드 섬유에 키토산을 피복시켜 종이를 제조하는 방법이 개시되어 있다.

한편 일본 특허 제 2,127,596 호에는 저분자량의 키토산을 종이에 처리하여 항균성 용지를 제조하는 방법이 개시되어 있으나, 이 방법에 의해 제조된 용지는 저분자량의 키토산을 사용함으로써 강도가 떨어지는 단점이 있다.

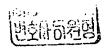
발명이 이루고자 하는 기술적 파제

따라서, 본 발명의 목적은 상기한 종이의 문제점인 종이의 강도, 치수안정성 및 항균성이 동시에 해결된 종이의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적에 따라, 본 발명에서는 종이를 키토산 함유 폴리비닐알콜 또는 전분 용액으로 표면처리하는 단계를 포함하는, 종이의 제조 방법을 제공한다.

이하 본 발명을 상세히 설명하다.





본 발명은, 습지 형성 후 1차 건조된 종이를 폴리비닐알콜과 키토산을 포함하는 표면처리 용액 또는 전분과 키토산을 포함하는 표면처리 용액으로 처리한다. 상기 표면처리 용액은 탈아세틸화도가 80 내지 95%이고 분자량이 100,000 내지 1,000,000인 키토산을 물 또는 0.2 내지 2 중량%의 초산 수용액중에 0.1 내지 5 중량% 농도로 용해시킨 용액을, 2 내지 5 중량%의 폴리비닐알콜 수용액 또는 2 내지 30 중량% 전분 수용액과 중량비 1:99 내지 50:50로 혼합하여 제조할 수 있다. 상기 키토산은 탈아세틸화도가 90 내지 95이고 분자량이 300,000 내지 500,000인 것이 바람직하고, 폴리비닐 알콜 수용액의 농도는 3 내지 4 중량%인 것이 바람직하며, 전분 수용액의 농도는 10 내지 20 중량%인 것이 바람직하다. 상기 폴리비닐알콜 수용액은 폴리비닐알콜을 물에 첨가하여 팽윤시킨 다음 70 내지 99℃의 은도에서 용해시켜 얻을 수 있으며, 전분 수용액은 전분을 물에 첨가하고 70 내지 120℃의 은도에서 용해시켜 얻을 수 있다.

본 발명의 방법에 사용되는 키토산은, 지구상에서 셀룰로즈 다음으로 많이 존재하는 천연 고분자 물질로서, 게껍질, 새우, 버섯, 균류 등에 존재하는 키틴을 탈아세틸화하여 얻어진다. 키토산은 셀룰로즈와 매우 유사한 화학구조를 가지고 있어 셀룰로즈가 주성분인 종이와의 상용성이 매우 좋아 종이의 제반 성질을 향상시키는 역할을 할 뿐 아니라 항균성도 향상시키는 역할을 한다.

키토산과 함께 표면처리제로 사용될 수 있는 폴리비닐알콜은, 원래 접착제 또는 표면처리제로 사용되어 오던 것으로, 종이에 표면처리될 경우 종이의 표면강도, 종이강도 등을 향상시킬 뿐만 아니라 인쇄적성도 향상시킨다.

등록특허 10-0362082

또한 키토산과 함께 사용될 수 있는 전분도, 종래에 표면처리제로 사용되어 오던 것이다.

이어서, 표면처리된 종이를 통상적인 방법에 따라 건조시켜 최종 제품인 종이를 얻을 수 있다. 또한 폴리비닐알콜을 사용하여 표면처리할 경우 필요에 따라 표면처리된 종이를 봉사 수용액 또는 붕사와 글리세린의 수용액으로 후처리하여 폴리비닐알콜을 경화반응시킬 수도 있는데, 이때 봉사 수용액으로는 1 내지 2 중량% 봉사 수용액이 바람직하고, 봉사와 글리세린의 수용액으로는 1 내지 2 중량%의 붕사와 2 내지 20 중량%의 글리세린이 포함된 수용액이 바람직하다.

이하 본 발명을 하기 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것 일 뿐. 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

분자량 500,000이고 탈아세틸화도가 90%인 키토산을 1 중량% 초산 수용액중에 1 중량% 농도로 용해시킨 용액을 4. 7 중량% 플리비닐알콜 수용액과 중량비 15:85로 혼합하여, 키토산 0.15 중량% 및 폴리비닐알콜 4 중량%를 함유하는 표면처리 용액을 제조하였다. 이 용액를 표면처리조에 넣고, 여기에 습지 형성 후 1차 건조된 중이(면 필프)를 20초 동안 담근 후 프레스롤을 이용하여 압착하여 중이 표면에 남아 있는 표면처리 용액을 제거하여 1차 표면처리하였다. 1차 표면처리된 중이를 1.5 중량% 붕사 수용액중에 5초 동안 합침시켜 경화시킨 후 열풍 건조 및 드럼 건조시켜, 최종 종이를 얻었다.

실시예 2

분자량 500,000이고 말아세틸화도가 90%인 키토산을 1 중량% 초산 수용액증에 1 중량% 농도로 용해시킨 용액을 1 6.7 중량% 산화전분 수용액과 중량비 10:90로 혼합하여, 키토산 0.1 중량% 및 산화전분 15 중량%를 함유하는 표면처리 용액을 제조하였다. 이 용액을 표면처리조에 넣고, 여기에 습지 형성 후 1차 건조된 중이(필프)를 20초 동안 담근후 프레스롤을 이용하여 압착하여 중이 표면에 남아 있는 표면처리 용액을 제거하여 표면처리하였다. 표면처리된 종이를 열풍 건조 및 드럼 건조시켜, 최종 종이를 얻었다.

실시예 3

분자량 100,000이고 탈아세틸화도가 95%인 키토산을 사용한다는 점을 제외하고는 실시예 1의 방법에 따라 실시하여, 최종 종이를 얻었다.

비교예 1 내지 2

키토산을 침가하지 않는다는 점을 제외하고는 실시예 1 및 2의 방법에 따라 실시하여 각각 비교에 1 및 2의 종이를 재조하였다.

시험예

실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 종이에 대하여 인장강도, 내철도, 파열강도, 내부 결합강도, 신축율 및 항균성을 하기와 같은 방법에 따라 측정하였다.

인장강도: KS M 7014-85

내절도: KS M 7065-92

등록특허 10-0362082

파열강도: KS M 7017-85

내부 결합강도: TAPPI UM 403

신축율: 종이를 표준 조습 상태에서 길이를 측정한 후 물에 충분히 적신 상태에서 측정하였을 경우 길이 증가율.

시험 결과, 실시예 1에서 제조된 종이는 폴리비닐알콜이 단독으로 표면처리된 비교예 1의 종이보다 인장강도 20%, 내절도 15%, 파열강도 18%, 내부 결합강도 23% 증가하였고, 인쇄적성도 양호하였다. 또한 종이의 치수안정성을 평가할 수 있는 신축율에 있어서도 비교예 1의 종이는 폭방향으로 5% 신장되었으나, 실시예 1의 종이는 1.5% 만 신장되어 안정성을 나타내었다.

또한 실시예 2에서 제조된 종이는 산화전분이 단독으로 표면처리된 비교예 2의 종이보다 인장강도 10%, 내절도 13%, 파열강도 15%, 내부결합강도 17% 증가하였고, 인쇄적성 또한 양호하였다. 또한 비교예 2에서 제조된 종이의 신축율은 6%이었으나, 실시예 2에서 제조된 종이의 신축율은 2%로 신축 안정성이 우수하였다.

실시에 3에서 제조된 종이는 그 제반 성질이 실시에 1 및 2의 경우와 동등 이상이었다. 또한, 대장균에 대한 항균력에 있어서도 산화전분이 단독으로 표면처리된 비교에 2의 종이는 대장균 감소율이 나타나지 않았는데 반하여, 실시예 3에서 제조된 종이는 85% 이상의 대장균 감소율을 나타내어 항균력이 양호하였다.

발명의 효과

본 발명에 따라 폴리비닐알콜 또는 전분과 함께 키토산이 포함된 표면처리제로 처리된 종이는 폴리비닐알콜 또는 전분 단독으로 처리된 종래의 종이보다 물리적 성질, 강도, 치수안정성이 우수하며, 항균성을 가진다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

습지 형성 후 건조된 종이를 분자량이 100,000 내지 1,000,000인 키토산을 함유하는 폴리비닐알콜 또는 전분 수용액 으로 표면처리하는 단계를 포함하는, 종이의 제조 방법.

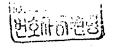
청구항 2.

제 1 항에 있어서.

상기 수용액이 탈아세틸화도가 80 내지 95%이고 분자량이 100,000 내지 1,000,000인 키토산을 물 또는 0.2 내지 2 중량%의 초산 수용액중에 0.1 내지 5 중량% 농도로 용해시킨 용액을 2 내지 5 중량% 폴리비닐알콜 수용액 또는 2 내 지 30 중량% 전분 수용액과 중량비 1:99 내지 50:50로 혼합하여 제조된 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서.





상기 키트산 함유 폴리비닐알콜 수용액으로 표면처리한 종이를 1 내지 2 중량%의 붕사 수용액 또는, 1 내지 2 중량%의 붕사 및 2 내지 20 중량%의 글리세린이 포함된 수용액으로 후처리하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

[제45호서식]

공증인가 삼성합동법률사무소

위 번역문은 원문과 상위없음을 서약 합니다.

I swear that the attached translation is true to the original.

2006, 12, 6

2006, 12, .6

2 5 3 Suglinger Signature Serylinger Ch

등부 **2**006 년 제 5552 호

본직의 면전에서 위 번역문이 원문과

상위없음을 확인하고 서명날인하였다.

2006년 12월 6

이 사무소에서 위 인증한다.

Registered No. 2006 - 5552 Notarial Certificate

OH, SEUNG HYUN the requester personally appeared before me, confirmed that the attached translation

PUBLICATION OF REGISTERED PATENT

is true to the original and subscribed his(her) name. This is hereby attested on this 6Th day of DEC: , 2006 at this office.

공증인가 **삼성합동법률시** SAM-SUNG LAW AND NOTARY OFFICE

주소 서울특별시 종로구 신문로 2가 89번지의 22호

89-22, 2-ga, Sinmun-no, Chongno-gu Seoul, Korea

This office has been authorized by the Minister of Justice, Republic of Korea, to act as Notary Public since Apr. 21. 1971 under the Law No. 2254.